

(1) 7

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-080052

(43)Date of publication of application : 23.03.1999

(51)Int.Cl.

C07C 27/14  
B01J 8/06  
B01J 12/00  
B01J 23/28  
B01J 23/31  
C07B 41/00  
C07C 45/35  
C07C 47/22  
C07C 51/21  
C07C 57/05  
// C07B 61/00  
C07B 61/00

(21)Application number : 09-256093

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 04.09.1997

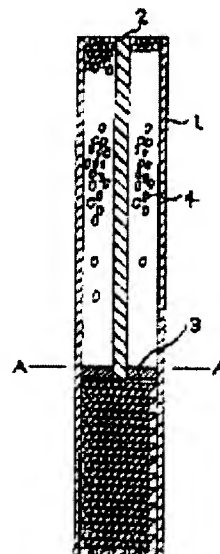
(72)Inventor : YAMAGUCHI KEIICHI  
KANEKO TOSHIKI

### (54) GAS-PHASE CATALYTIC OXIDATION AND REACTOR

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a gas-phase catalytic oxidation method which is suitable to produce, for example, unsaturated aldehydes, suppressing generation of hot spots, and allowing to use a catalyst for a long time and operate at high selectivity and high yield safely, by using a multitube heat-exchanger-type reactor having a specific reaction tube.

**SOLUTION:** This gas-phase catalytic oxidation (e.g. oxidation of propylene, isobutylene, t-butanol, or methyl-t-butyl ether to corresponding unsaturated aldehydes and unsaturated carboxylic acids by molecular oxygen) comprises using a multitube heat-exchanger-type reactor having a specific reaction tube 1, wherein a heat-resistant rod 2 is placed in the axial central part of the reaction tube 1 which is filled with a catalyst 4. Preferably, a plurality of small projection-like supports 3 are placed so that rod 2 is fixed in the axial central part of the reaction tube 1.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80052

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 7 C 27/14		C 0 7 C 27/14	Z
			A
B 0 1 J 8/06		B 0 1 J 8/06	
12/00		12/00	
23/28		23/28	X
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 6 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願平9-256093	(71) 出願人	000003034 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22) 出願日	平成9年(1997) 9月4日	(72) 発明者	山口 恵一 大分県大分市大字中ノ洲2番地 大分ケミカル株式会社内
		(72) 発明者	金子 利明 大分県大分市大字中ノ洲2番地 大分ケミカル株式会社内

(54) 【発明の名称】 気相接触酸化反応方法及び反応器

(57) 【要約】

【課題】 気相接触酸化反応によって不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する熱交換型反応器において、ホットスポットの発生を抑制し、高収率で目的とする不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を得る方法の提供。

【解決手段】 触媒を充填した多数の管からなる管束部がシェル内に設けられ、一方シェル内には触媒を加熱する熱媒が循環するようになっている反応器において管の中心に金属性の棒状体を設置する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多管式熱交換型反応器を用いる気相接触酸化反応方法において、触媒が充填される反応管の軸中心部に耐熱性の棒状体を設けてある反応管を用いることを特徴とする気相接触酸化反応方法。

【請求項 2】 金属製の棒状体が管軸中心部に設置されるための複数の支持体を有するものであることを特徴とする請求項 1 記載の気相接触酸化反応方法。

【請求項 3】 気相接触酸化反応がプロピレン、イソブチレン、 $t$ -ブタノール又はメチル- $t$ -ブチルエーテルを分子状酸素により酸化して、対応する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する反応であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の気相接触酸化反応方法。

【請求項 4】 気相接触酸化反応がプロピレンを分子状酸素により酸化して、アクロレイン及びアクリル酸を製造することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の気相接触酸化反応方法。

【請求項 5】 反応管が触媒が充填される部分の軸中心部に耐熱性の棒状体を設けてある反応管であることを特徴とする気相接触酸化反応用多管式熱交換型反応器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は気相接触酸化反応方法及びその反応器に関するものであり、特に不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を気相接触酸化反応で製造する方法に関するものである。これを更に具体的に説明すれば、プロピレン・イソブチレン・ $t$ -ブタノール及びメチル- $t$ -ブチルエーテル等の化合物を、触媒の存在下で分子状酸素により気相酸化して、対応する不飽和アルデヒド又は不飽和カルボン酸を製造する方法に関するものである。すなわち、本発明は化学品製造技術に属するものである。

## 【0002】

【従来の技術】プロピレン・イソブチレン・ $t$ -ブタノール及びメチル- $t$ -ブチルエーテル等を、触媒の存在下で分子状酸素により気相酸化して、不飽和アルデヒド又は不飽和カルボン酸を製造することは広く工業的に行われていることであるが、これらの工業的製法は種々の問題点を有している。これらの問題の一つとして、触媒層における局所的な異常高温部(ホットスポット)の発生がある。例えば、工業的生産において目的生成物の生産性を高める目的のために、原料オレフィンの濃度を高めたり、あるいは空間速度を高める方法がとられているが、このような高負荷反応条件下では、当該気相接触酸化反応が発熱反応であるため、触媒層にてホットスポットが発生して過度の酸化反応が生ぜしめ、その結果として目的生成物の収率が著しく低下し、場合によっては暴走反応を引き起こすこともあり、さらにはこの過度の発熱により触媒が極度に劣化してしまうという問題が生ずる。こ

のホットスポットの発生を抑制するためには、反応条件を温和なものにするとか反応管を小径とする方法が用いられるが、反応管を小径とする方法は反応器の製作費を過大なものにする、反応条件を温和なものにする方法は効率的でないなどの理由で、いずれも経済的に有利な方法ではない。そこで、ホットスポット部の触媒を不活性な物質で希釈する方法(特公昭 3 4 - 9 8 5 9 号、特公昭 4 3 - 2 4 4 0 3 号及び特公昭 5 3 - 3 0 6 8 8 号各公報参照)、活性の異なる触媒を原料ガス入口側より出口側に向かって活性のより高いものが位置する様に反応管軸にそって分割して充填する方法(特公昭 6 3 - 3 8 3 3 1 号公報参照)などが提案されている。しかしながら、触媒を希釈する方法では、希釈用の不活性物質と触媒とを均一に混合する事に多大な労力を要する上、完全な混合状態が得られなかった部分ではホットスポットの発生は避けられず、又、希釈部での触媒は単位量当りの負荷が大きいため劣化が促進しやすいという問題点も有している。又活性の異なる複数種の触媒を充填する方法は、触媒の製造段階において、その活性を最適にコントロールする事が難しく、又複数の触媒を製造することは製造の生産性を低下させることであり、さらに触媒の充填時においても各反応管にばらつきが生じやすく、又複数の触媒種を各反応管に均一に充填するために多大な労力を要するという問題点も有している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来技術の問題点を解決し、不飽和アルデヒド又は不飽和カルボン酸等を高収率で得る方法を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、この様な発熱反応における反応管では、その発熱量と除熱量の関係から反応管の半径方向に温度傾斜が生ずること、またその最も温度が高くなる部分は管軸中心部である事に着目し、この管軸部に耐熱性、一般的には金属製の丸棒を設置する事により、この部分での反応を抑制し、当該箇所における過剰の温度上昇を防止することにより、触媒の劣化が抑えられるとともに反応を非常に効率的に遂行させることが出来ることを見出し本発明を完成したのである。

【0005】すなわち、本発明は、多管式熱交換型反応器を用いる気相接触酸化反応において、触媒が充填される反応管の軸中心部に耐熱性の棒状体を設けてある反応管を用いることを特徴とする気相接触酸化反応方法に関するものであり、さらには該耐熱性の棒状体が管軸中心部に設置する複数の支持体を有するものである前記気相接触酸化反応方法に関するものであり、また、それらの反応方法に用いられる装置に関するものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】以下に本発明をさらに詳細に説明する。本発明における多管式熱交換型反応器を用いる気

相接触酸化反応方法は、プロピレン及びイソブチレン・  
t-ブタノール・メチルt-ブチルエーテル等を、触媒の存在下で分子状酸素を用いて、対応する不飽和アルデヒド又は不飽和カルボン酸を製造する際に広く用いられている方法であり、本発明はそれら工業的に用いられている方法をより効率的にすることを可能とするものである。また、多管式熱交換型反応器も広く工業的に採用されているものであり、反応管（正確には触媒及び気相空間）を加熱又は冷却する熱媒循環機能を有する反応器内に多数設置された反応管内に触媒を充填し、当該反応管内にて気相接触酸化反応させるというものである。

【0007】反応器内に設置される反応管としては、一般的に直径が15mm～40mm程度、長さが2,000～8,000mm程度の金属製の中空管が用いられているが、本発明においては、これらの反応管へはもちろん、これらと異なる管径の反応管にも適用する事が可能である。

【0008】本発明においては、これら反応管の管軸中心部に耐熱性の棒状体を設置したうえで、残りの空間に触媒を充填して気相接触酸化反応を行わせようとするものであり、設置される棒状体としては、避けるべき温度（ホットスポット部の温度）、すなわち発生が予想されるホットスポット部の大小に応じて、その径が定められるが、前記した一般的な反応管の直径及び実用面から考えると4mm～15mmくらいの径のものが望ましい。また、設置する棒状体の長さは反応管の長さ以下であれば任意に選定する事が可能であり、避けるべき温度及びホットスポット部の発生する位置により決定されるが、プロピレン等の酸化反応の場合には、反応管のガス入口側より管長の半分ぐらいまでの長さの棒状体をガス入口側を基点として設置すればその目的が達成できる。それは従来のホットスポットは、格別の対策（例えば、前記した不活性物質の添加等）を採用しなければ、原料濃度の一番大きい反応管のガス入口側に発生しているからである。棒状体は耐熱性のものであれば良く、セラミックス製棒状体等も使用されるが、一般的には鉄、ステンレス等の金属製棒状体が用いられ、その形状にはあまり制限をうけないが、丸棒が反応管の形態からして好ましく、中空体であっても使用可能である。棒状体には反応管に設置される際に、管軸中心部に固定される様に、小突起状の複数の支持体を設けることが好ましい。支持体は2本又は3本或いはそれ以上の数で棒状体から突起状に設けられ、先端が反応管内壁に隣接する様に設けられる。又、支持体は棒状体を中心にして対称的に設けられるのが好ましく、更に設置箇所としては棒状体の任意の位置に設けられるが、棒状体の先端に設置するのが管軸中心部に固定するという面と後記する棒状体の挿入方法における安定性の面から好ましい。

【0009】本発明の気相接触酸化反応方法には、従来から用いられているモリブデン、ビスマス及び鉄を含有

する複合酸化物触媒が用いられ、それら触媒の具体的なものとしては、特公昭47-42241号、特公昭55-45256号、特開昭59-31727、特開平4-217932等に開示されているものを挙げることができる。触媒の形状についても特に制限がなく、従来から使用されている球状、円柱状或いはリング状などの触媒が用いられる。

【0010】本発明においては、反応管の管軸中心部に耐熱性の棒状体が設置され、反応管の残り空間部には触媒が充填されて反応に使用されるのである。耐熱性の棒状体の設置及び触媒の充填方法に格別限定されるような条件は存在しないが、発明者等が見出した非常に合理的でかつ小さな労力にて実施できる以下に説明する方法を採用するのが好ましい。

【0011】その方法は図1～4に示す様な簡単な器具を用いる方法であり、この方法によれば、棒状体が正確に管軸に保持された状態で触媒も均一かつ容易に充填する事が可能である。具体的には、次に示す様な手順で充填を行う。

- 1) 挿入される棒状体の先端位置(A)まで反応管1に触媒を充填する。
- 2) 予め先端に棒状体を反応管の管軸位置に固定するための2本或いは3本の小突起状の支持体3を図1及び図2の様に溶接その他の方法にて設けられた棒状体2を反応管内に挿入し、充填済みの触媒4に上乗せする。棒状体は支持体の存在によりその先端は管軸位置に固定される。
- 3) 図3及び図4に示される保持具5により棒状体の末端も管軸位置に固定される、全体として棒状体は反応管の管軸中心部に固定される。
- 4) 棒状体が固定された状態のまま反応管の残部空間に触媒を充填する。
- 5) 反応管全体に触媒を充填後保持具を撤去する。保持具が撤去されても棒状体は充填された触媒に支持されて反応管の管軸中心部に固定される。

この様に棒状体の挿入及び触媒が充填された反応管は気相接触酸化反応に用いるに適したものである。

【0012】気相接触酸化反応方法は、従来と同様の条件で実施すればよく、例えばプロピレンの酸化反応であれば、プロピレン1～10容量%、分子状酸素3～20容量%、水蒸気0～60容量%、不活性ガス（窒素、炭酸ガス等）20～80容量%などからなる混合ガスを、前記反応管内を250～450℃の温度で、常圧～10気圧の圧力下で、300～5000Hr<sup>-1</sup>（STP）の空間速度で通過させることにより行われる。

【0013】

【作用】本方法を用いれば、希釈のための不活性物質を必要とせず、単一な活性の触媒のみにて酸化反応を効率的に行うことができ、又温度の高い管軸部における温度を抑制する事で、従来半径方向に生じていた温度傾斜が

極めて小さくなり、その結果として安定して高収率で目的物を得る事ができる。また触媒の劣化も抑制されるため、同一触媒の使用期間が飛躍的に長くなるという作用も奏せられる。さらに本発明方法は反応による発生熱量が大きいほど、又使用している管径が大きいほどその効果が大きいという特長も有している。

【0014】

$$\text{転化率 (モル\%)} = \frac{\begin{array}{c} * \\ \text{反応した出発原料のモル数} \end{array}}{\text{供給した出発原料のモル数}} \times 100$$

【0016】

$$\text{選択率 (モル\%)} = \frac{\begin{array}{c} * \quad * \text{【式2】} \\ \text{生成した目的酸化物のモル数} \end{array}}{\text{反応した出発原料のモル数}} \times 100$$

【0017】

$$\text{収率 (モル\%)} = \frac{\begin{array}{c} * \quad * \text{【式3】} \\ \text{生成した目的酸化物のモル数} \end{array}}{\text{供給した出発原料のモル数}} \times 100$$

【0018】

$$\text{接触時間 (秒)} = \frac{\begin{array}{c} * \quad * \text{【式4】} \\ \text{充填した触媒の見掛け容積 (L)} \end{array}}{\text{反応条件下の原料ガス流量 (L/h)}} \times 3600$$

【0019】○ 実施例1

熱媒体として熔融塩を循環させるためのジャケットを有する反応器内に設けられた内径22mmのステンレス製反応管に、底から2,000mmの所まで、原料プロピレンを気相酸化によりアクロレインを生成させるためのモリブデン-ビスマス系触媒を充填した。次いで、先端に図2で示される形状の小突起を有する鉄製の棒状体（直径6mm、長さ2,000mm）を挿入し、図3に示される形状の保持具を用いて管軸中心部に固定した。固定された棒状体の周囲にさらに触媒を充填し、全体の触媒充填長を4,000mmとした。保持具を撤去することにより棒状体の挿入及び触媒が充填された図1に示す様な反応管となった。熔融塩温度を335℃とし、プロピレン8容量%、空気68容量%、水蒸気24容量%からなる混合ガスを接触時間2.4秒で通過させ反応させた。結果は表1に示されるとおりであり、使用した触媒の劣化も少

\* 【実施例】以下に、本発明を実施例および比較例を挙げて詳細に説明する。なお、本発明における転化率、選択率、単流収率及び接触時間はそれぞれ次の様に定義される。

【0015】

【式1】

なく、触媒を長期にわたって使用することが可能であった。

○ 比較例1

鉄製の棒状体を挿入しないこと及び熔融塩温度を330℃とすること以外は実施例1と同様に反応させた。結果を表1に示す。

○ 実施例2

30 ステンレス製の反応管として内径27mmのものをを用いること及び熔融塩の温度を327℃とすること以外は実施例1と同様に反応させた。結果を表1に示す。

○ 比較例2

鉄製の棒状体を挿入しないこと及び熔融塩温度を321℃とすること以外は実施例2と同様に反応させた。結果を表1に示す。

【0020】

【表1】

表 1

8

	アクリレン 転化率 (%)	アクリレン 収率 (%)	アクリル酸 収率 (%)	アクリレン+アクリル酸		触媒層 最高 温度 ℃
				合計単流 収率 (%)	選択率 (%)	
実施例 1	98.1	85.2	7.1	92.3	94.1	413
比較例 1	98.2	84.3	6.9	91.2	92.9	441
実施例 2	97.8	81.3	9.1	90.4	92.4	457
比較例 2	97.9	80.5	9.3	89.8	91.7	491

## 【0021】○ 実施例 3

熱媒体として溶融塩を循環させるためのジャケットを有する反応器内に設けられた内径 27mm のステンレス製反応管に、底から 2,000mm の所まで、原料アクリレンを気相酸化によりアクリル酸を生成させるためのモリブデン-バナジウム系触媒を充填した。次いで、先端に図 2 で示される形状の小突起を有する鉄製の棒状体（直径 6mm、長さ 2,000mm）を挿入し、図 3 に示される形状の保持具を用いて管軸中心部に固定した。固定された棒状体の周囲にさらに触媒を充填し、全体の触媒充填長を 4,000mm とした。保持具を撤去することにより棒状体の挿入及び触媒が充填された図 1 に示す様な反応\*

表 2

	アクリレン 転化率 (%)	アクリル酸 単流収率 (%)	アクリル酸 選択率 (%)	触媒層 最高温度 ℃
実施例 3	98.7	94.9	96.2	305
比較例 3	98.7	94.5	95.7	319

## 【0023】

【発明の効果】本発明によれば、ホットスポットの発生が抑制され、過度の酸化反応が防止され、暴発の恐れなく、高選択率かつ高収率で目的とする不飽和アルデヒドや不飽和カルボン酸を得ることが出来るうえ、触媒の劣化も防止され、触媒を長期にわたって使用することができるという優れた効果が奏せられる。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 金属製の棒状体が触媒の充填された反応管の軸中心部に設けられた反応管の概略断面図である。

【図 2】 図 1 の反応管で A-A で示される切断面の図である。

\* 管となった。溶融塩温度を 274℃ とし、実施例 1 により得た反応後のガスにさらに空気を 20 容量%（反応後のガス容量に対して）加えてなる混合ガスを接触時間 2.2 秒で通過させ反応させた。結果は表 2 に示されるとおりであり、使用した触媒の劣化も少なく、触媒を長期にわたって使用することが可能であった。

## ○ 比較例 3

鉄製の棒状体を挿入しないこと及び溶融塩温度を 271℃ とすること以外は実施例 3 と同様に反応させた。結果を表 2 に示す。

## 【0022】

## 【表 2】

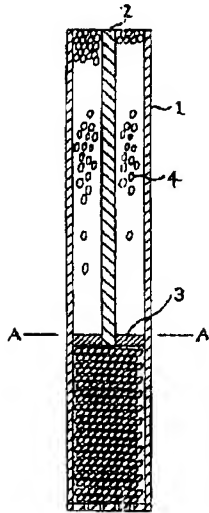
【図 3】 金属製の棒状体の周囲に触媒を充填する前の金属製の棒状体を反応管の軸中心部に設置した反応管の概略断面図である。

【図 4】 図 3 の反応管で A'-A' で示される切断面の図である。

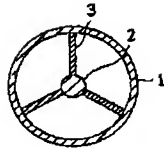
## 【符号の説明】

1. 反応管
2. 棒状体
3. 支持体
4. 触媒
5. 保持具

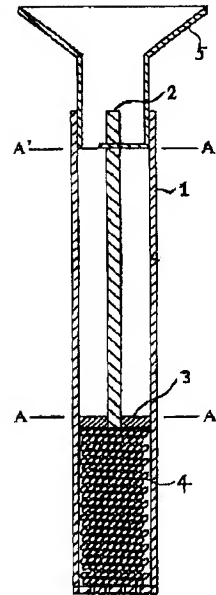
【図 1】



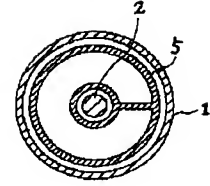
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 0 1 J 23/31

C 0 7 B 41/00

C 0 7 C 45/35

47/22

51/21

57/05

// C 0 7 B 61/00

識別記号

3 0 0

F I

B 0 1 J 23/31

C 0 7 B 41/00

C 0 7 C 45/35

47/22

51/21

57/05

C 0 7 B 61/00

X

B

C

3 0 0